

LIGHT-EMITTING ELEMENT

Publication number: JP8143862

Publication date: 1996-06-04

Inventor: KOHAMA TORU; HIMESHIMA YOSHIO

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- International: C09K11/06; H05B33/14; C07D209/86; C09K11/06;
H05B33/14; C07D209/00; (IPC1-7): C07D209/86;
C09K11/06; H05B33/14

- european:

Application number: JP19940291222 19941125

Priority number(s): JP19940291222 19941125

Report a data error here

Abstract of JP8143862

PURPOSE: To obtain a light-emitting element having high utilization efficiency of electrical energy and an improved durability, capable of exhibiting high brightness and suitable as a display element by compounding a ketone compound having a carbazolyl group. **CONSTITUTION:** This light-emitting element has a light-emitting substance between a positive pole and a negative pole, and emits light by an electrical energy. In this invention, the light-emitting element contains a ketone compound having a carbazolyl group, preferably a compound of the formula (at least one of A is carbazolyl and the others are each H, an alkyl, an aryl or a cycloalkyl; (n) is 1 or 2; R is H, an alkyl, an aralkyl, a carbamoyl, an acyl, an alkoxycarbonyl, an aryl or a cycloalkyl; one of the R' combines to the ketone and the others combine each to H, an alkyl, an amino, a halogen, nitro, an acyl, hydroxyl or an alkoxy).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143862

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06	Z	9280-4H		
H 0 5 B 33/14				
// C 0 7 D 209/86		8217-4C		

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平6-291222	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月25日	(72) 発明者	小濱 亨 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	姫島 義夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 発光素子

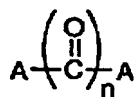
(57) 【要約】

【目的】 電気エネルギーの利用効率の高い高輝度発光素子を提供する。

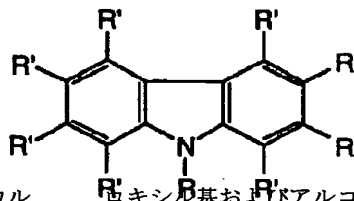
【構成】 正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子において、該素子がカルバゾリル基を有するケトン化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子において、該素子がカルバゾリル基を有するケトン化合物を含むことを特徴とする発光素子。



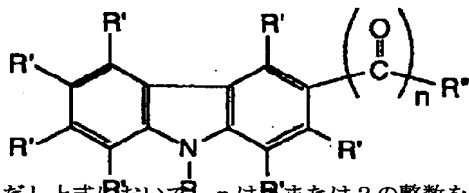
A:



(ただし上式において、Aの内の少なくとも1つはカルバゾリル基を表わし、それ以外は水素、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を表す。nは1または2の整数を表す。また、カルバゾリル基Aにおいて、Rは水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を表す。さらに、カルバゾリル基に含まれるR'の内の1つはケトンとの結合を表わし、それ以外は水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシル基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。)

【請求項3】該カルバゾリル基を有するケトン化合物が下記一般式で表される3-カルバゾリルケトン化合物であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化2】



(ただし上式において、nは1または2の整数を表わし、Rは水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。さらに、カルバゾリル基に含まれるR'は、水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒド

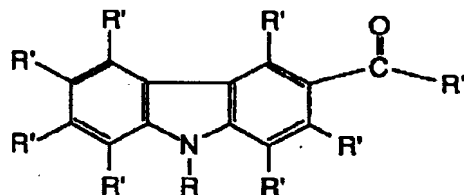
【請求項2】該カルバゾリル基を有するケトン化合物が、下記一般式で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化1】

アルコキシ基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。R''は水素、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。)

【請求項4】該カルバゾリル基を有するケトン化合物が下記一般式で表される3-カルバゾリルモノケトン化合物であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

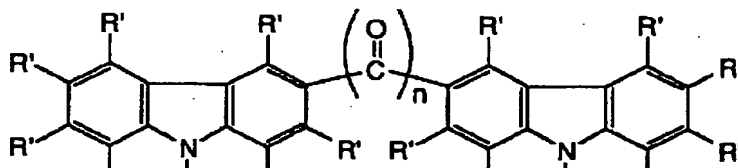
【化3】



(ただし上式において、Rは、水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。さらに、カルバゾリル基に含まれるR'の内の1つはケトンとの結合を表わし、それ以外は、水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシル基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。R''は水素、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる少なくとも1種の置換基を表す。)

【請求項5】該カルバゾリル基を有するケトン化合物が下記一般式で表されるビス(3-カルバゾリル)ケトン化合物であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化4】

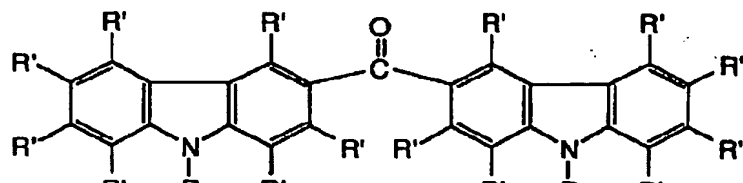


(ただし上式において、nは1または2の整数を表わし、Rはそれぞれ同一でも異なってもよく、水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロ

アルキル基から選ばれる置換基を表す。さらに、カルバゾリル基に含まれるR'は、水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシル基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換

基を表わす。)

【請求項6】該カルbazil基を有するケトン化合物が下記一般式で表されるビス(3-カルbazil)モノケト



(ただし上式において、Rはそれぞれ同一でも異なってもよく、水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。さらに、それぞれのカルbazil基に含まれるR'は、水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシ基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。)

【請求項7】該発光を司る物質が正孔輸送層および発光層からなることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項8】該発光を司る物質が正孔輸送層、電子輸送層および発光層からなることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項9】請求項1記載の発光素子を用いた表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に好適に利用可能な発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気エネルギーを光に変換する素子は古来より多くの技術が研究、実用化され我々の生活になくはならない技術となっている。代表的な発光素子には白熱球、ハロゲンランプ、蛍光灯、発光ダイオード(LED)、エレクトロルミネッセンス(EL)などがあり、照明、インテリア、表示デバイスなど多くの分野に応用されている。近年、フラットパネルディスプレイ(FPD)はブラウン管(CRT)に代わる薄型ディスプレイとして注目を集めており、多くの技術が研究され、液晶ディスプレイなど幾つかは既に実用レベルにある。FPD分野では高い表示品位を維持しながらデバイスが薄型・軽量であることが重要視される。

【0003】この要求を満たすものとして、無機半導体材料のZnS、CaS、SrSなどに発光中心であるMnやEu、Ce、Tb、Smなどの希土類元素をドーパした無機EL素子が一般的に知られている。この素子は、自己発光素子で液晶ディスプレイのように背面から

ン化合物であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化5】

光線で照らす必要がなく、また視野角の依存性もないという優れた特性を持っているが、交流駆動が必要で、駆動電圧も100V程度と高い割りに輝度が低く、湿度による素子の劣化などにより短寿命であることが指摘されている。また、高輝度の青色発光ができないこともカラー表示ディスプレイとしての展開を困難にしている。

【0004】一方、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという、有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光や蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり、注目を集めている。この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来(Appl. Phys. Lett. 51(12)21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に、電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。だが、素子特性は材料に依存する点が大きく、そのために様々な物質が検討されている。

【0005】有機積層薄膜発光素子材料については、次世代表示デバイス研究会編集の「有機EL素子開発戦略」(サイエンスフォーラム社、1992年発行)の中に記載がある。これによると発光層材料には蛍光体がいられる。正孔輸送層から注入された正孔と陰極から注入された電子が発光層内で再結合し、この時に蛍光体を励起して発光が起こる。従って、発光層材料には蛍光性の他にキャリア輸送能力も要求される。例えば、前述のTang等の素子に用いられている8-ヒドロキシキノリンアルミニウムは電子輸送性を持っていることが知られている。一般に発光層が電子輸送性を持つ場合には、透明電極(正極)と発光層の間に正孔輸送層を、発光層が正孔輸送性を持つ場合には、背面電極(負極)と発光層の間に電子輸送層を設ける事が有効であり、電子と正

孔の両キャリアを対等に輸送する材料を用いた場合には発光層を正孔輸送層と電子輸送層で挟み込むことが有効であると言われている。蛍光体の量子効率、高い方が高強度の発光が得られると考えられるが、実際には濃度消光が起こり、それ自体を発光材料として利用することは困難である。しかし、Tang等はクマリンの様な蛍光量子効率の高い色素を8-ヒドロキシキノリンアルミニウム発光層の中に微量ドーピングすることにより、ホスト分子からのエネルギー移動が起こって素子の発光効率を向上させたり、発光波長をシフトさせて多色発光が可能になることを確認している(J. Appl. Phys. 65 (9) p. 3610, 1989)。その他にも、蒸着などによる成膜性が良いことや発光時における熱的、化学的安定性も必要であることが指摘されている。この様な要求を満たす発光層材料として π 共役系化合物が多く用いられる。具体的には、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述の8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの他にも、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが知られており、発光の多色化が可能になっている。また、発光層に添加するドーパントとしては、ルブレン、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ペリノン、ペリレン、クマリン540などが知られており、発光効率の向上や発光の多色化が可能になっている。

【0006】電極も素子特性を決める大きな役割を持っている。本素子は発光素子であることから、陰極または陽極のどちらか一方は、透明でないといけないという制約がある。殆どの場合陽極に透明材料を用いており、ITO、ネサガラスなどが代表的であるが、薄く蒸着した金なども使用されており、光の透過を著しく損なわない電極であれば使用できる。但し、陽極の表面状態は非常に綺麗にしておくことが要求され、例えばITOガラス基板の洗浄などは素子特性に大きく影響することが指摘されている。陰極はマグネシウムや銀など、多くの場合不透明な材料を蒸着している。陰極材料は上記以外には、アルミニウム、金、インジウムなども知られているが、電子の注入を容易にするために低仕事関数金属が用いられ、その意味ではアルカリ金属などが有効であることが期待できるが、金属の安定性などを考慮して、現在でもマグネシウムまたはその合金が多く用いられている。

【0007】キャリア輸送材料については、対電力発光効率向上には高キャリア輸送能力が必要であり、励起子の発光層への閉じ込めとキャリア注入効率向上に関して

は、適切な電子準位材料の選択が有効である。さらに電気エネルギーを効率的に光に変換するために、発光層との界面でエキサイプレックスを形成しないことも重要であることが示されている。膜厚や膜形成能なども実際の素子作製において大切な要件となる。キャリア輸送材料には電子輸送材料と正孔輸送材料が含まれる。電子輸送材料については、具体的にオキサジアゾール誘導体や8-ヒドロキシキノリンアルミニウムなどが知られているが、あまり多くの知見がなく検討の余地が残されており、素材の選択によって正孔のブロックと電子の注入効率を向上させることができれば、非常に高性能の素子を作ることが可能である。一方、正孔輸送材料としては、具体的にヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物が示されている。しかし、耐熱性が充分でないことや結晶化による界面の乱れなど、抱える問題は依然として多い。また、ポリマー系においても研究が重ねられ、前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが示されている。高分子量体は素子の耐久性の面から他のモノマー系正孔輸送材料と比べて優れており、中でもポリビニルカルバゾールは溶液コーティングから容易に薄膜が形成され、しかもカルバゾリル骨格を含むことから、他の高分子量体と比べて優れた特性を示す。しかし、ポリビニルカルバゾールのキャリア移動度はその構造によりトラップが生じるため、他のモノマー系正孔輸送材料に比べて低い値しか示さない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の技術における有機積層薄膜発光素子においては発光効率が低く、耐久性も低いため、高キャリア輸送能力を有し、成膜性が良く、発光時における熱的、化学的安定性を兼ね備えた材料が望まれている。

【0009】本発明は、かかる問題を解決し、低電圧、低電流下でも高輝度発光が可能で、高耐久性の素子を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するためのものであり、「正極と負極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子において、該素子がカルバゾリル基を有するケトン化合物を含むことを特徴とする発光素子。」に関するものである。

【0011】本発明において正極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでない

が、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば $300\Omega/\text{m}^2$ 下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10\Omega/\text{m}^2$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $1000\sim 3000$ オングストロームの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、 0.7mm 以上あることが好ましい。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、 SiO_2 などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0012】負極は、電子を効率よく発光を司る物質または発光を司る物質に隣接する物質（例えば電子輸送層）に供給させなくてはならないので、電極と隣接する物質との密着性、エネルギーレベルの調整などが必要になってくる。また、長期間の使用に対して安定な性能を維持するために大気中でも比較的安定な材料を使用することが特に望ましいが、保護膜などを使用することも可能であることから、これに限定されるものではない。具体的にはインジウム、金、銀、アルミニウム、鉛、マグネシウム、ランタン、ユーロビウム、イッテルビウムなどの金属や希土類単体、アルカリ金属、あるいはこれらの合金などを用いることが可能であるが、電極の安定性と素子特性を考慮するとマグネシウムまたは、その合金（例えば銀との）を用いることが望ましい。電極の作製には、抵抗加熱法、電子ビーム法、スパッタリング法、コーティング法などが用いられ、金属を単体で蒸着することも2成分以上を同時に蒸着することもできる。特に合金形成のためには複数の金属を同時に蒸着すれば容易に合金電極を形成することが可能である。

【0013】発光を司る物質は、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層

/電子輸送層、そして、4) 以上の組合わせ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料および/または電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよいが、これら発光を司る物質がカルバゾリル基を有するケトン化合物を含んでいることが必要である。中でもカルバゾリル基を有するケトン化合物には本質的に正孔輸送能があるので、正孔輸送物質として使用することが好ましいがこれに限定されるものではない。

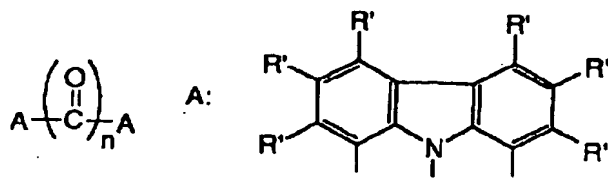
【0014】本発明におけるカルバゾリル基を有するケトン化合物は、正孔輸送能を持つカルバゾリル基をカルバゾリル基と共役安定化が可能なカルボニル結合を介して結合することで、高キャリア輸送能力を有し、かつ成膜性が良く、発光時における熱的、化学的安定性を兼ね備えることができた。カルバゾリル基は3位の反応性が高いので、(3-カルバゾリル)ケトン化合物を用いるのが特に好ましい。また、正孔輸送能はカルバゾリル基に依存するので、分子量に占めるカルバゾリル基の割合が高い方が有利であり、(3-カルバゾリル)モノケトン化合物を用いるのが好ましく、正孔輸送能を有するカルバゾリル基を2つ持つビス(3-カルバゾリル)モノケトン化合物を用いるのがより好ましい。

【0015】また、本化合物は正孔輸送材料として用いた場合、単独でも用いられるが、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾールなどの3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどと共に用いたり、高分子結着剤中に、単独または上記化合物と共に分散させて使用することも可能である。

【0016】本発明のカルバゾリル基を有するケトン化合物としては、例えば、次の一般式で示される化合物が好ましく用いられる。

【0017】

【化6】



(ただし上式において、Aの内の少なくとも1つはカルバゾリル基を表わし、それ以外は水素、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を表す。nは1または2の整数を表わ

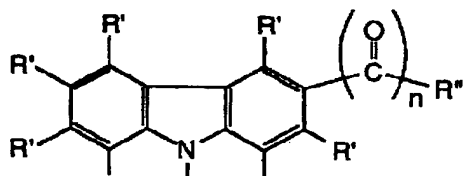
す。また、カルバゾリル基Aにおいて、Rは水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を表す。さら

に、カルバゾリル基に含まれるR'の内の1つはケトンとの結合を表わし、それ以外は水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシル基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。)

中でも、下記一般式で表される3-カルバゾリルケトン化合物であることが好ましい。

【0018】

【化7】

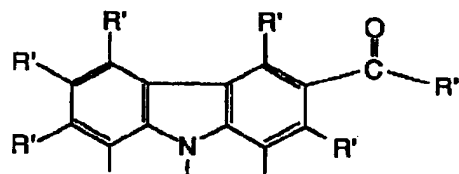


(ただし上式において、nはRまたは2の整数を表わし、Rは水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。さらに、カルバゾリル基に含まれるR'は、水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシル基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。R''は水素、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。)

また、下記一般式で表される3-カルバゾリルモノケトン化合物も好ましく用いられる。

【0019】

【化8】

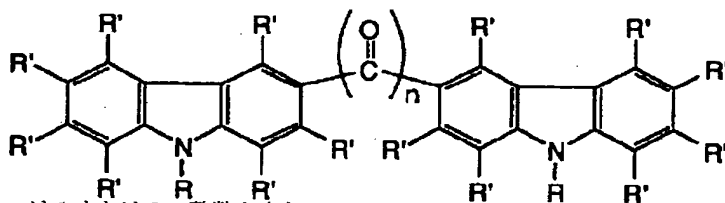


(ただし上式において、Rは、水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。さらに、カルバゾリル基に含まれるR'の内の1つはケトンとの結合を表わし、それ以外は、水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシル基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。R''は水素、アルキル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる少なくとも1種の置換基を表す。)

また、下記一般式で表されるビス(3-カルバゾリル)ケトン化合物も好ましく用いられる。

【0020】

【化9】



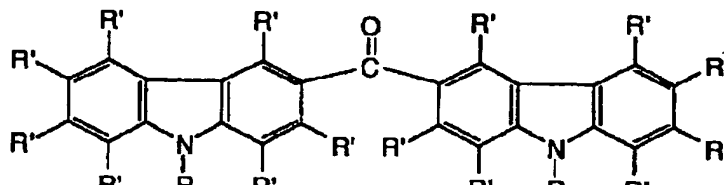
(ただし上式において、nは1または2の整数を表わし、Rはそれぞれ同一でも異なってもよく、水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。さらに、カルバゾリル基に含まれるR'は、水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシル基お

よびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。)

さらに、下記一般式で表されるビス(3-カルバゾリル)モノケトン化合物も好ましく用いられる。

【0021】

【化10】



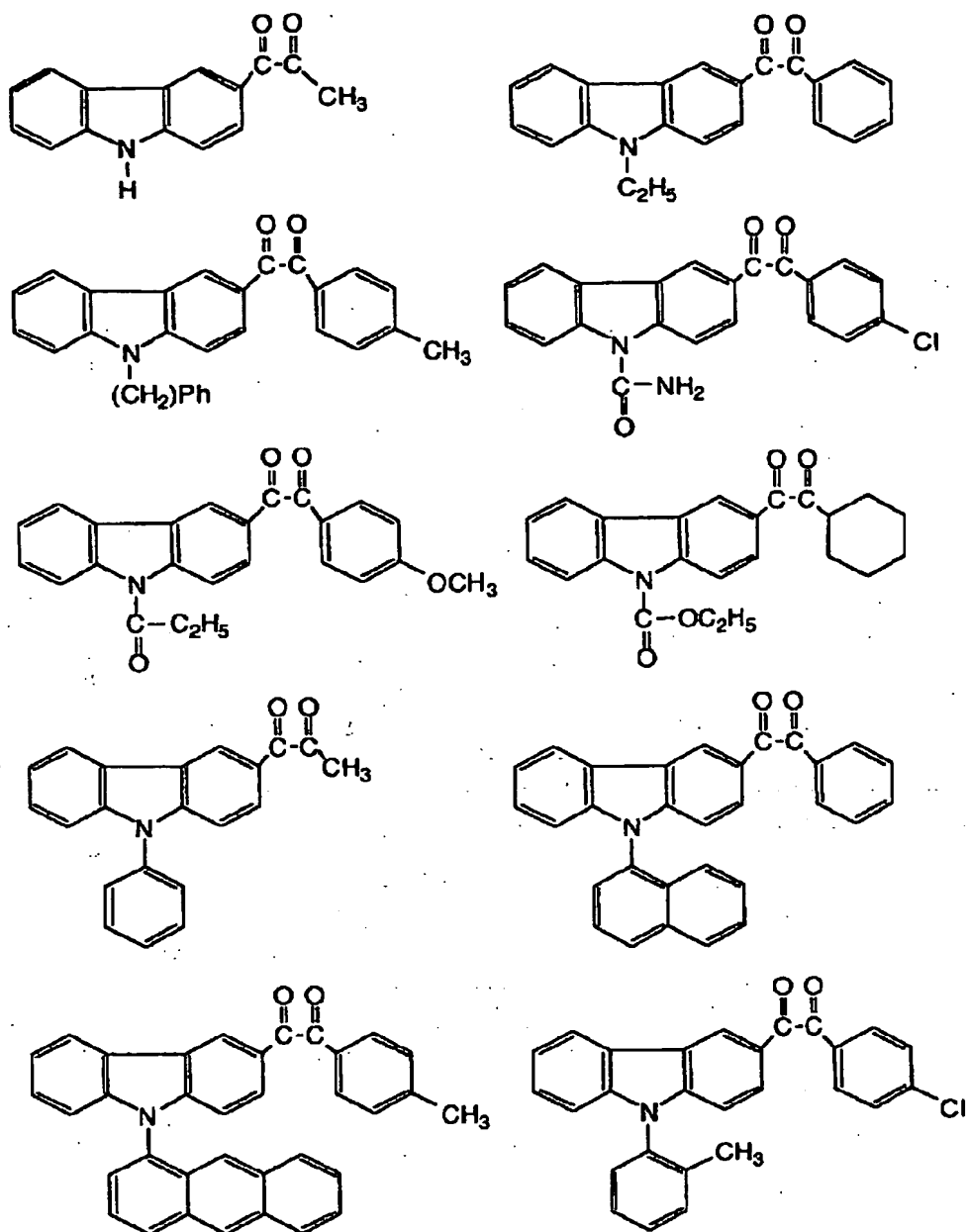
(ただし上式において、Rはそれぞれ同一でも異なってもよく、水素、アルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基およびシクロアルキル基から選ばれる置換基を表す。さらに、それぞれのカルバゾリル基に含まれるR'

は、水素、アルキル基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基、アシル基、ヒドロキシル基およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1種類の置換基を表わす。)

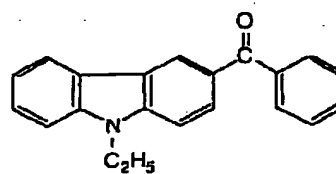
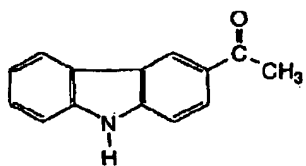
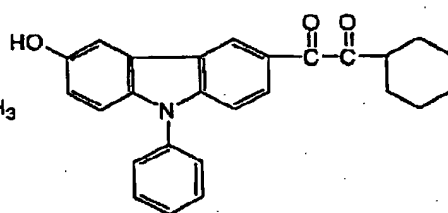
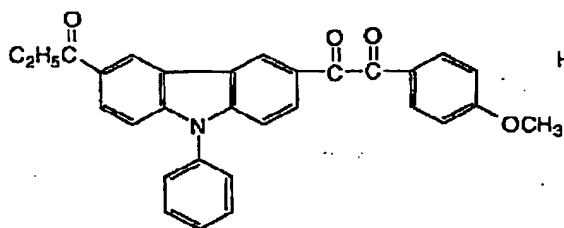
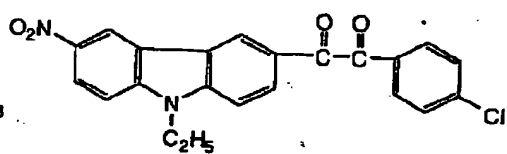
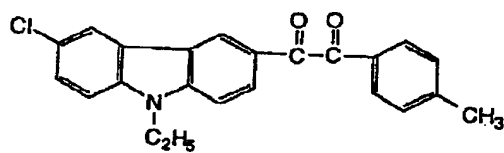
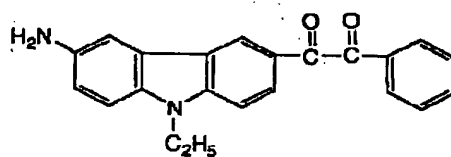
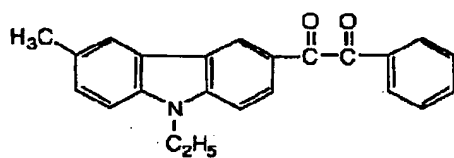
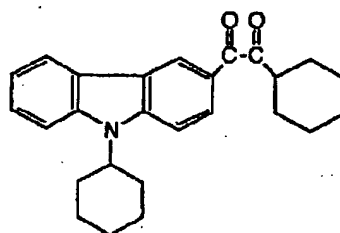
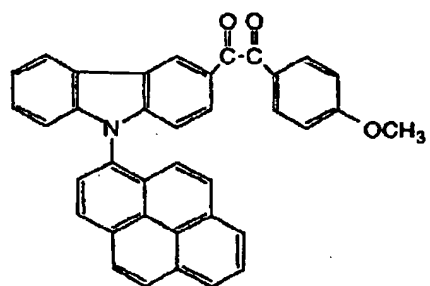
以下に、上記の本発明の発光素子に用いられるカルバゾリル基を有するケトン化合物の代表的な構造式を挙げる

が、本発明はこれに限定されるものではない。

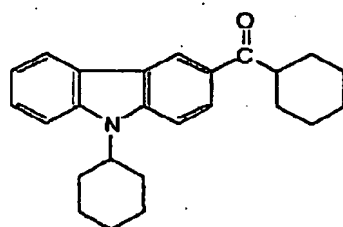
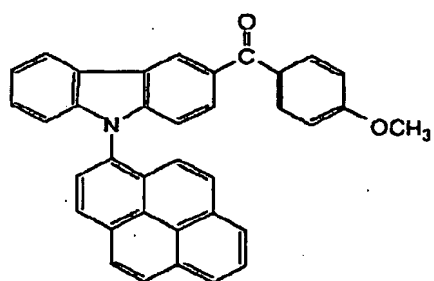
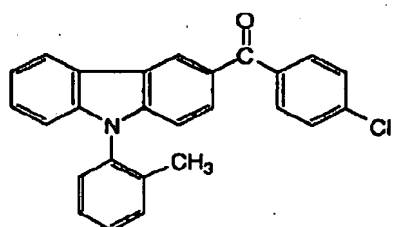
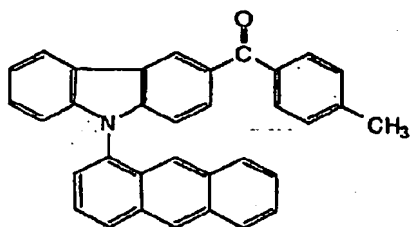
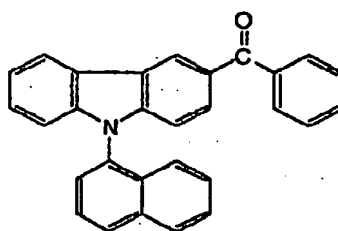
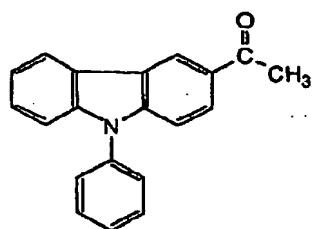
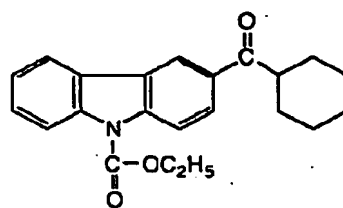
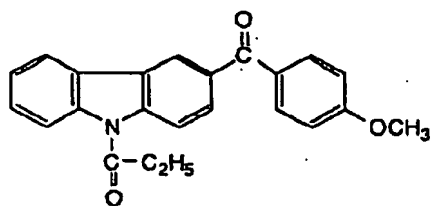
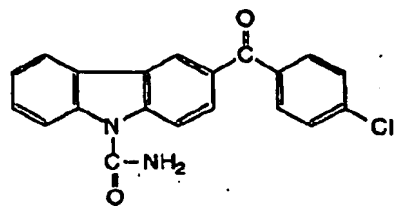
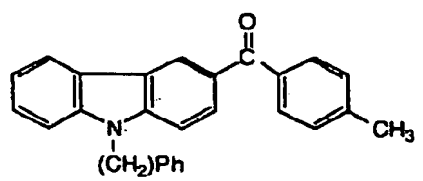
【化11】



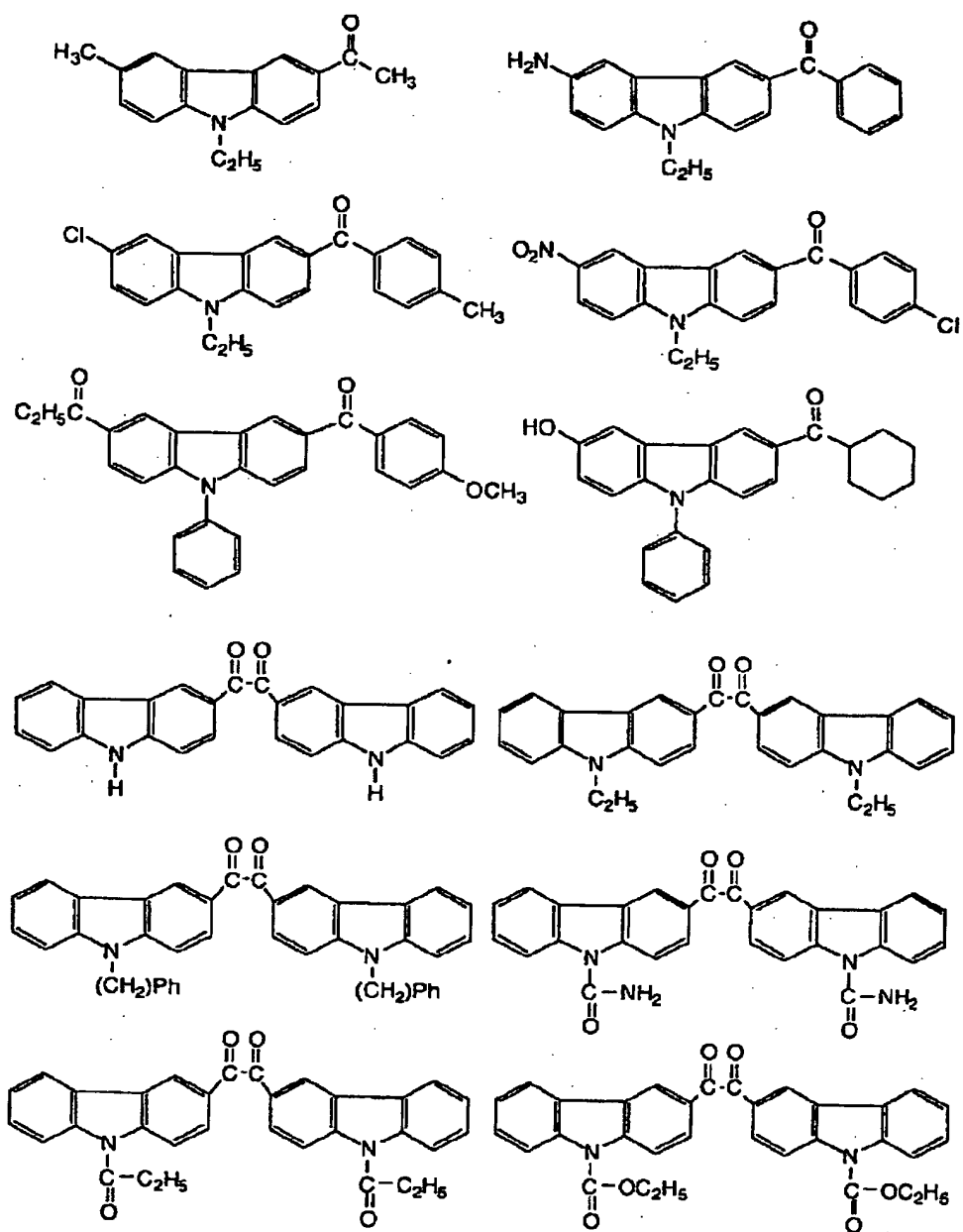
【化12】



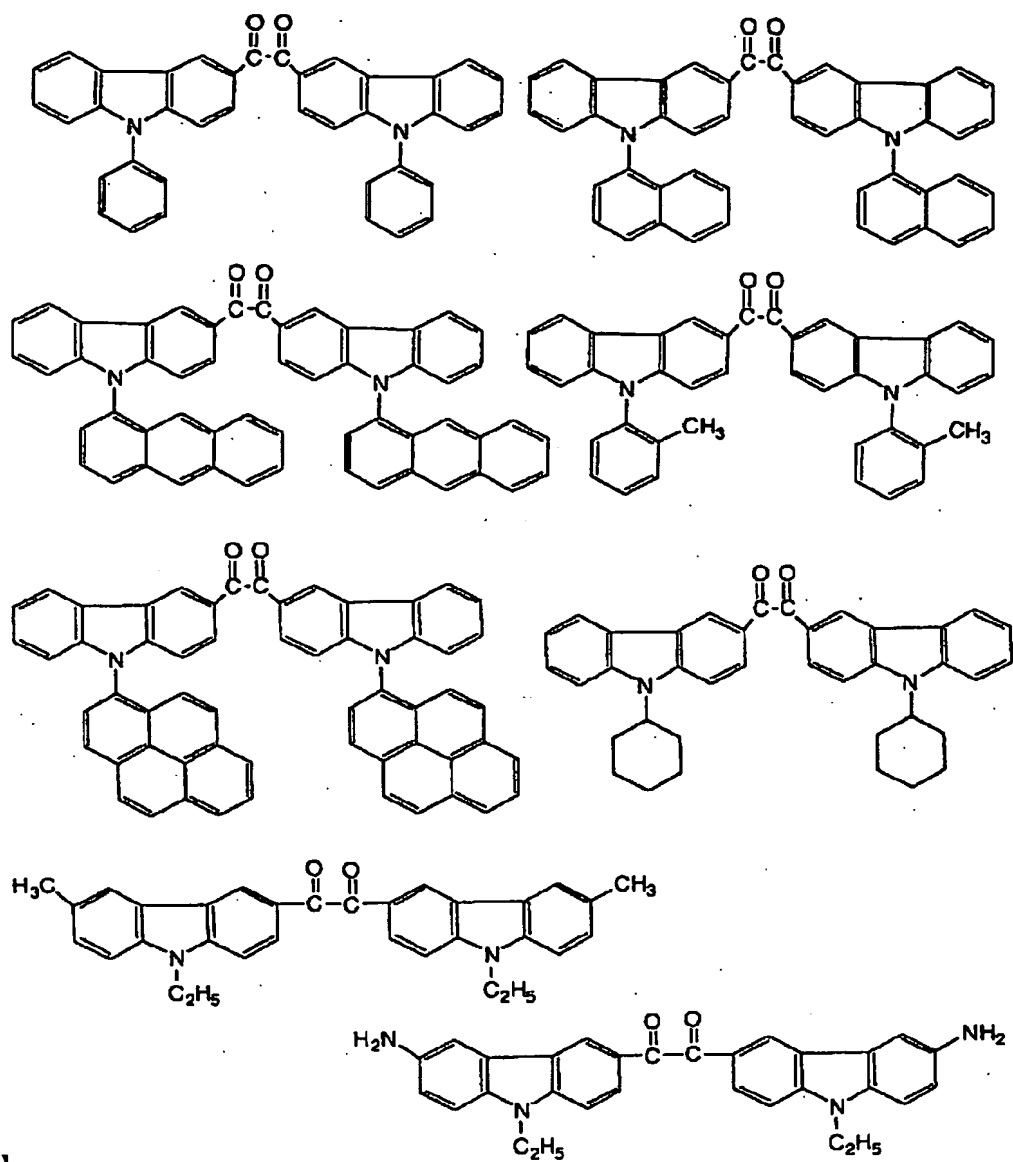
【化 13】



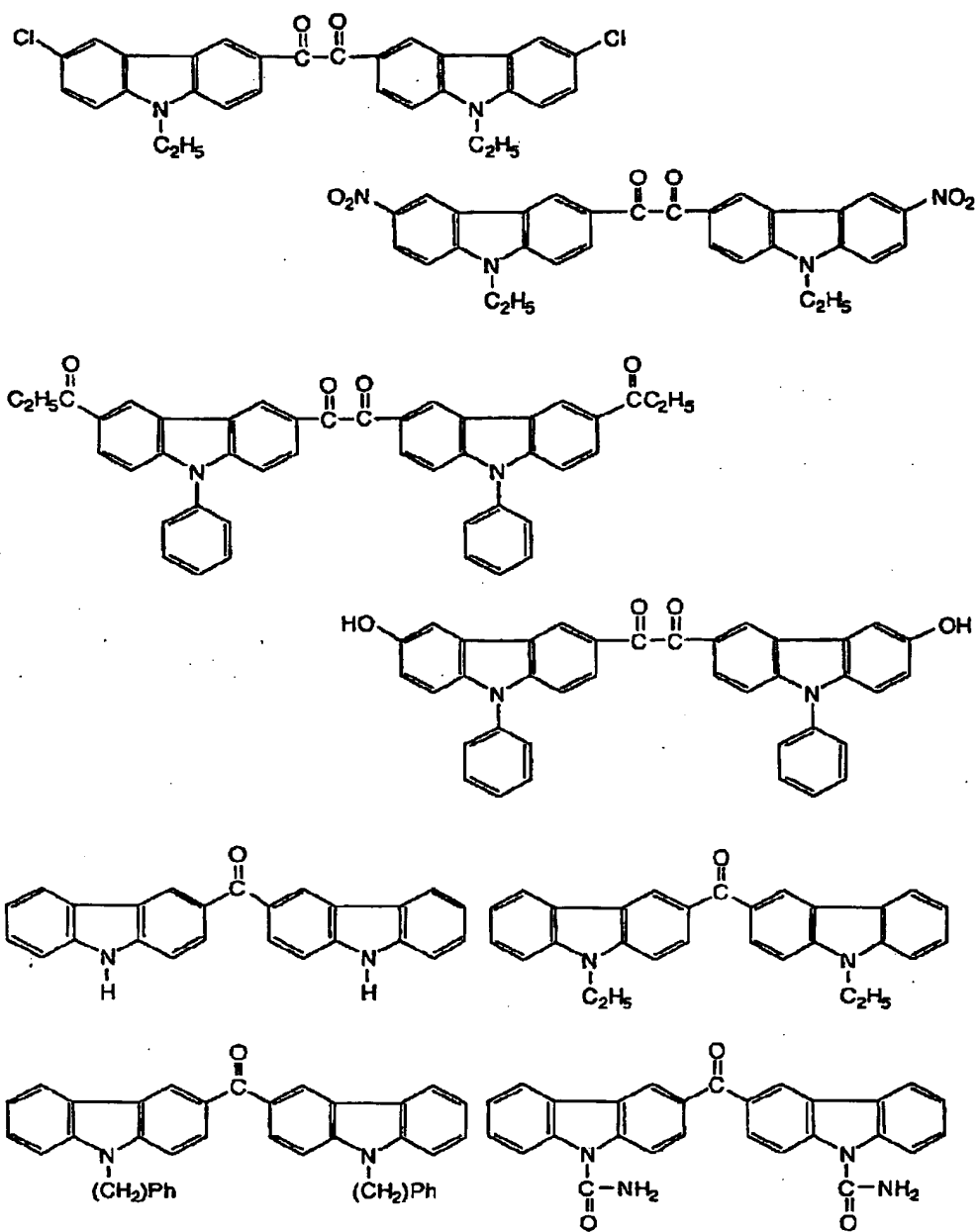
【化14】



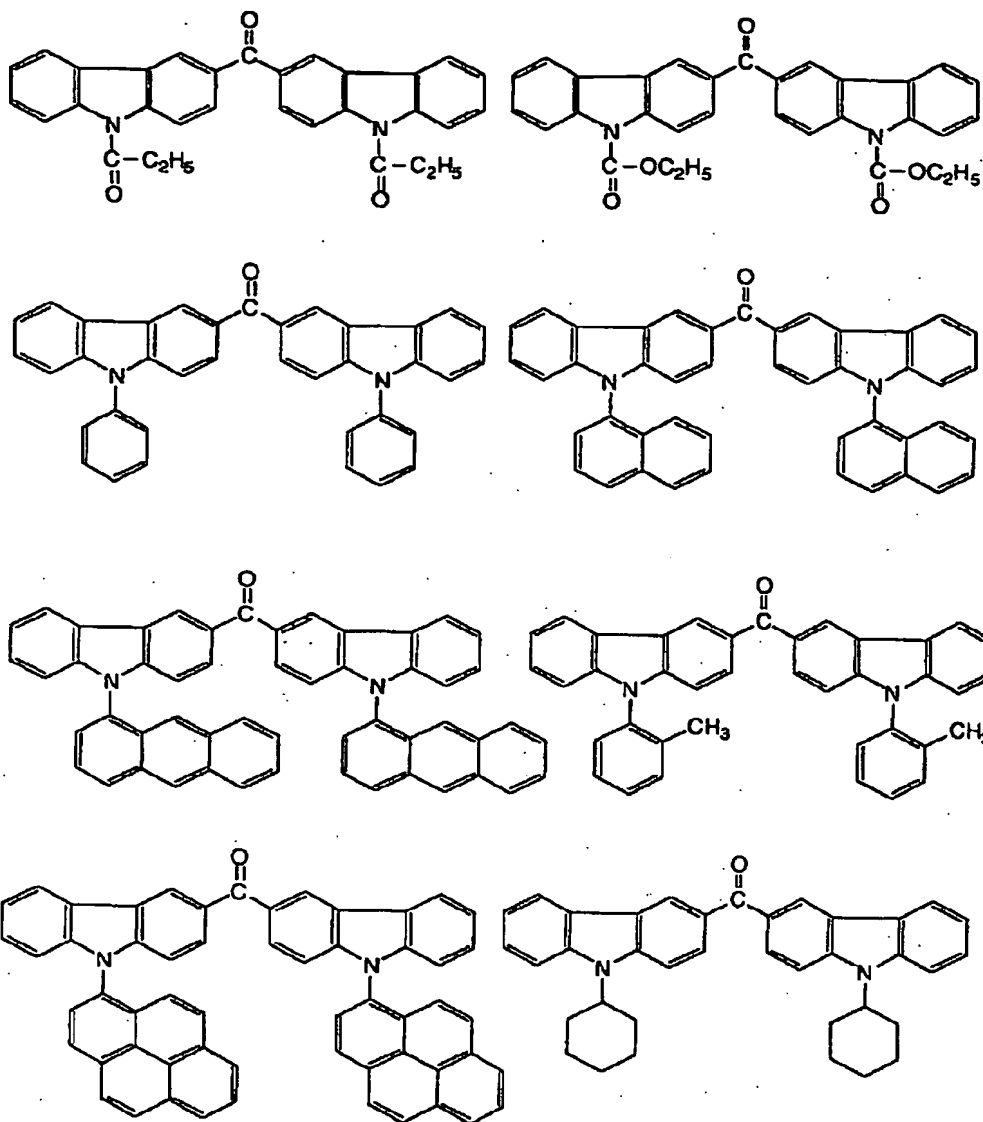
【化15】



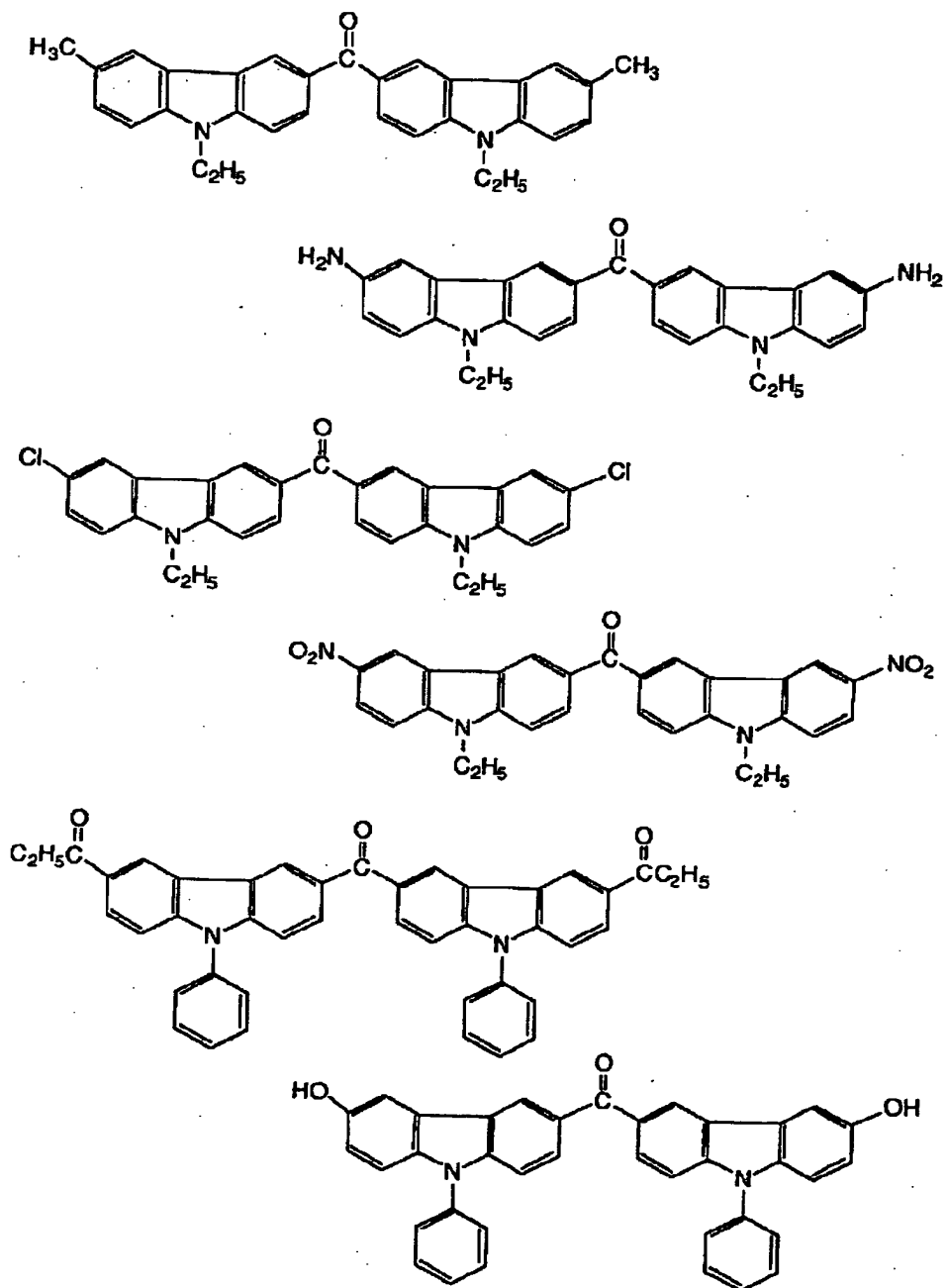
【化16】



【化17】



【化18】



また、カルバゾリル基を有するケトン化合物の製造方法としては、カルバゾールまたはカルバゾール誘導体から Friedel-Crafts 反応やアシル化、Vilsmeier 反応などで合成することができる。また、ビスカルバゾリルケトンやビスカルバゾリルジケトンはカルバゾールまたはカルバゾール誘導体をルイス酸存在下で、塩化オキサリルと反応させて合成することができるがこれに限定されるものではない。ルイス酸としては塩化アルミニウム、塩化チタン、塩化スズ等を用いることができる。

【0022】カルバゾリル基を有するケトン化合物はスピンコート、キャスト、LB法、抵抗加熱蒸着などにより成膜し、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料として用いることが可能である。また、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料として混合して用いることもできる。

【0023】発光層材料は特に限定されるものではないが、主に以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述の8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの他にも、例えば、ビススチリルアントラセン

誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層に添加するドーパントとしては、前述のルブレン、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ペリノン、ペリレン、クマリン540などがそのまま使用できる。

【0024】電子輸送性物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率がよく、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、オキサジアゾール誘導体や8-ヒドロキシキノリンアルミニウムなどがあるが特に限定されるものではない。

【0025】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0026】発光を司る物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には100~10000オングストロームの間から選ばれる。例えば、正孔輸送層にポリビニルカルバゾールを用い、発光層に8-ヒドロキシキノリンアルミニウムを用いた場合の各層の

膜厚は、ポリビニルカルバゾールの厚みが、100~700オングストロームが好ましく、200~500オングストロームがより好ましい。そして8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの膜厚は、200~2000オングストロームが好ましく、500~1200オングストロームがより好ましい。

【0027】本発明における電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0028】

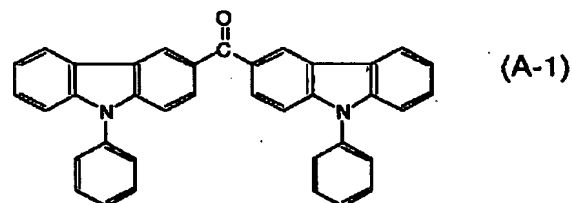
【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0029】実施例1

ITO透明導電膜を1500オングストローム堆積させたガラス基板($15\Omega/\text{m}^2$)を所定の大きさに切断、エッチング後、洗浄を行った。これを真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下になるまで排気した。まず、下記化合物(A-1)を500オングストローム蒸着し、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムを1000オングストロームの厚さに蒸着した。次にマグネシウムを500オングストローム、銀を1500オングストローム蒸着して $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子を作製した。この発光素子の最高輝度は、 $4000 \text{ cd}/\text{m}^2$ (20.4V, 130mA)であった。

【0030】

【化19】

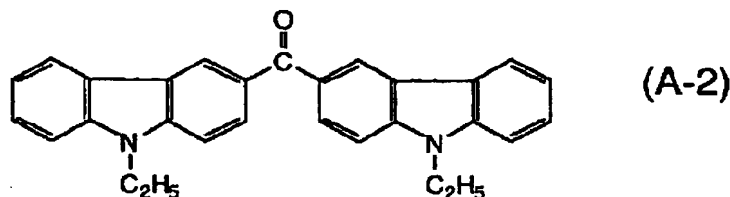


実施例2

実施例1において化合物(A-1)の代わりに下記化合物(A-2)を用いた以外は全く同様にして得られた素子の最高輝度は、 $3500 \text{ cd}/\text{m}^2$ (19.6V, 120mA)であった。

【0031】

【化20】



比較例 1

実施例 1 において化合物 (A-1) の代わりにトリフェニルジアミン化合物 (TPD) を用いた以外は全く同様にして得られた素子の最高輝度は、 1450 cd/m^2 (12.1V, 60mA) であった。

【0032】実施例 3

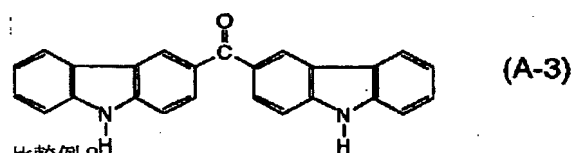
ITO 透明導電膜を 1500 Å 堆積させたガラス基板 ($15 \Omega/\text{m}^2$) を所定の大きさに切断、エッチング後、洗浄を行った。基板をスピンコーターにセットし、化合物 (A-1) 50 重量部をポリメチルメタクリレート 50 重量部にジクロロエタンを用いて分散させた溶液を用いて回転数 5000 rpm で 500 Å 厚となるようにスピンコートした。これを真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下になるまで排気した。8-ヒドロキシキノリンアルミニウムを 1000 Å の厚さに蒸着した。次にマグネシウムを 500 Å 蒸着して $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子を作製した。この発光素子の最高輝度は、 6270 cd/m^2 (24.6V, 170mA) であった。

【0033】実施例 4

実施例 3 において化合物 (A-1) の代わりに下記化合物 (A-3) を用いた以外は全く同様にして得られた素子の最高輝度は、 7400 cd/m^2 (26.4V, 140mA) であった。

【0034】

【化 21】



比較例 2

実施例 3 において化合物 (A-1) の代わりにポリビニルカルバゾールを用いた以外は全く同様にして得られた素子の最高輝度は、 4800 cd/m^2 (24.3V, 180mA) であった。

【0035】

【発明の効果】本発明は、電気エネルギーの利用効率が高く、耐久性の向上した高輝度発光素子を提供できるものである。